

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0000054641	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/IPEA/416	
International application No. PCT/EP2004/006162	International filing date (day/month/year) 08.06.2004	Priority date (day/month/year) 23.06.2003
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:

a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 2 sheets, as follows:

☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).

☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.

b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of _____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

☒ Box No. I Basis of the report

☐ Box No. II Priority

☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

☐ Box No. IV Lack of unity of invention

☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

☐ Box No. VI Certain documents cited

☐ Box No. VII Certain defects in the international application

☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand	Date of completion of this report
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/EP2004/006162

Box No. 1

Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ This report is based on translations from the original language into the following language _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (Rule 12.3 and 23.1(b))
- ☐ publication of the international application (Rule 12.4)
- ☐ international preliminary examination (Rule 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:
- ☐ the international application as originally filed/furnished
- ☒ the description:
- pages 1-6 _____ as originally filed/furnished
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☒ the claims:
- nos. _____ as originally filed/furnished
- nos.* _____ as amended (together with any statement) under Article 19
- nos.* 1-9 _____ received by this Authority on 15.04.2005 with letter
- nos.* _____ received by this Authority on of 13.04.2005
- ☐ the drawings:
- sheets _____ as originally filed/furnished
- sheets* _____ received by this Authority on _____
- sheets* _____ received by this Authority on _____
- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) – see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (specify): _____
- ☐ any table(s) related to sequence listing (specify): _____
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (specify): _____
- ☐ any table(s) related to sequence listing (specify): _____

* If item 4 applies, some or all of those sheets may be marked "superseded."

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/EP2004/006162

Box No. V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)

Claims 1-9

YES

Claims

NO

Inventive step (IS)

Claims 1-9

YES

Claims

NO

Industrial applicability (IA)

Claims 1-9

YES

Claims

NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The present application claims a process for the catalytic removal of N_2O in nitric acid production and catalysts for the catalytic removal of N_2O in nitric acid production, wherein woven or knitted wire cloth coated with catalytically active substances and composed of refractory materials is used as a catalyst. Further, a reactor and a plant containing woven or knitted wire cloth coated with catalytically active substances and composed of refractory materials are claimed.

The catalytically active particles adhere stably to the refractory materials. Consequently, erosion of the catalytic particles from the surface of the cloth is largely prevented.

US 5 478 549 A, which represents the closest prior art, discloses a woven ZrO_2 mesh catalyst for the removal of N_2O in nitric acid production. Woven or knitted wire cloth coated with catalytically active substances and composed of refractory materials is not disclosed.

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/EP2004/006162

Box No. V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement

Further search report citations:

WO 02/092196 discloses a method and a device for reducing emissions of foul-smelling nitrogen-containing gases using zeolitic catalyst nets. Removal of N_2O is not disclosed.

WO 01/87771 A discloses a method and a device for the catalytic removal of N_2O in nitric acid production in which catalyst nets formed of PdRh alloys are used. Woven or knitted wire cloth coated with catalytically active substances and composed of refractory materials is not disclosed.

WO 99/07638 A discloses catalytic feedstocks of unblended catalytic material or catalytic material on refractory materials. Woven or knitted wire cloth is not disclosed.

In the absence of an inducement to combine these citations in accordance with the claimed invention, inventive step is established.

REC'D 27 JUL 2004	
WIPO	PCT



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**



Aktenzeichen: 103 28 278.5

Anmeldetag: 23. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung von N₂O bei der Salpetersäureherstellung

IPC: C 01 B, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysatoren mit katalytisch aktiven Materialien beschichtete Raumkörper einsetzt.
5
2. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Drahtgewebe und/oder -gestricke, die mit katalytisch aktiven Materialien beschichtet sind, einsetzt.
10
3. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke ein Katalysatorbett mit einer Höhe von 1 bis 150 cm ausbildet.
15
4. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur an dem mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke zwischen 500 und 980°C liegt.
20
5. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit an dem mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke kleiner als 1 sec. beträgt.
25
6. Katalysatoren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus einem mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke aufgebaut sind.
30
7. Reaktor zur katalytischen Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flussrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls ein Edelmetall-Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher enthält, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Edelmetallkatalysator/gegebenenfalls Edelmetall-Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher ein mit katalytisch aktiven Materialien beschichtetes Drahtgewebe und/oder -gestricke angeordnet ist.
35

8. Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak, umfassend in dieser Reihenfolge

- 5
- a) einen Reaktor gemäß Anspruch 7,
 - b) eine Absorptionseinheit zur Absorption von Stickoxiden in einem wässrigen Medium und gegebenenfalls
 - c) eine Reduktionseinheit zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung durch beschichtete Raumkörper.

Bei der großtechnischen Herstellung von Salpetersäure z.B. nach dem Ostwald-Verfahren (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A 17,
10 Seiten 293 bis 339 (1991)) entsteht bei der Verbrennung von Ammoniak mit Sauerstoff an einem edelmetallhaltigen Katalysator neben Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (beziehungsweise Distickstofftetroxid) in der Regel auch N_2O (Distickstoffmonoxid) als Nebenprodukt. Im Gegensatz zu den anderen gebildeten Stickoxiden wird N_2O im Laufe des Absorptionsverfahrens nicht vom Wasser absorbiert. Wird keine weitere
15 Stufe zur Entfernung des "Treibhausgases" N_2O vorgesehen, so findet es sich im Abgas wieder.

Aus der US-A-5,478,549 ist ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure nach Ostwald bekannt, bei dem der Gehalt an N_2O dadurch vermindert wird, dass nach der
20 Oxidation der Gasstrom bei einer Temperatur von mindestens 600°C über ein Katalysatorbett aus Zirkoniumoxid in Form zylindrischer Pellets, angeordnet unterhalb des Edelmetall-Rückgewinnungsnetzes, geführt wird.

Aus der DE-A-198 05 202 und der DE-A-198 19 882 sind Katalysatoren, in geometrischen Formen wie z.B. Pellets, Zylinder oder Stränge, zur katalytischen Zersetzung von N_2O bei der großtechnischen Herstellung von Salpetersäure bekannt.
25

Die bislang bekannten Katalysatoren haben den Nachteil, dass sie in Form kompakter Schüttungen einzelner Katalysatorformkörper vorliegen, deren Gasdurchlässigkeit nicht gezielt eingestellt werden kann (Druckabfall und hohe mechanische und statische Belastung).
30

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.
35

Demgemäß wurden neues und verbessertes Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysatoren mit katalytisch aktiven Materialien beschichtete Raumkörper einsetzt.

Als Raumkörper eignen sich Formkörper, Netze, Gewebe, Gestricke, Drahtpackungen, Wabenkörper, keramische Monolithe, bevorzugt Wabenkörper, Gewebe, Gestricke, Netze, Drahtpackungen, besonders bevorzugt Gewebe, Gestricke, Netze.

- 5 Als Material für die Drahtgewebe eignen sich alle hochtemperaturstabilen Werkstoffe wie Edelstahl, Hasteloy C, V2A oder Kanthal (Fe-Cr-Al-Legierung, z.B. Werkstoffnummer 1.4767), bevorzugt Kanthal.

- 10 Die Drahtgewebe können in beliebiger Form, beispielsweise als Gewebe, als Gewebeschichten oder als Gewebepackungen eingesetzt werden. Gewebepackungen lassen sich wie folgt herstellen:

- 15 Gewebe- bzw. Gestrickepackung lassen sich zum Beispiel auf einfache Weise, durch Aufwickeln oder Aufeinanderlegen von zwei oder mehreren unterschiedlich strukturierten Bahnen der Gewebe- und Gestrickebahnen als Raumkörper herstellbar, die weitgehend dem Reaktorquerschnitt anpassbar sind. Unter weitgehend wird vorliegend verstanden, dass keine exakte Anpassung an den Kolonnenquerschnitt erforderlich ist, sondern dass fertigungstechnische Toleranzen erlaubt sind.

- 20 Die Packung ist vorwiegend als Rolle ausgebildet, die durch Aufwickeln von zwei oder mehreren unterschiedlich strukturierten Bahnen der Gewebe- und Gestrickebahnen erhalten wurde. Möglich sind jedoch auch andere geometrische Formen, insbesondere eine durch Aufeinanderlegen von Bahnen erhaltene Quaderform.

- 25 Der Draht der Gewebe bzw. Gewebepackungen hat in der Regel einen Durchmesser von 5 bis 5.000 μm , bevorzugt 50 bis 500 μm , besonders bevorzugt 60 bis 400 μm , insbesondere 70 bis 250 μm und in der Regel eine Maschenweite von 5 bis 5.000 μm , bevorzugt 50 bis 750 μm , besonders bevorzugt 60 bis 600 μm , insbesondere 70 bis 450 μm .

- 30 Als katalytisch aktive Materialien eignen sich Oxide wie z.B. MgO , CoO , MoO_3 , NiO , ZnO , Cr_2O_3 , WO_3 , SrO , $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$, MnO_2 oder V_2O_5 , Mischoxide wie $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, CoO-MgO , $\text{CoO-La}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$, Co-ZnO , oder NiO-MoO_3 , Perovskite wie LaMnO_3 , CoTiO_3 , LaTiO_3 , CoNiO_3 und Spinelle wie CuAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , $(\text{Cu, Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Cu, Zn, Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Cu, Zn, Ba})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{Cu, Zn, Ca})\text{Al}_2\text{O}_4$, La_2NiO_4 , bevorzugt Spinelle wie CuAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , $(\text{CuZn})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{CuZnMg})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{CuZnBa})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{CuZnCa})\text{Al}_2\text{O}_4$, besonders bevorzugt Spinelle wie CuAl_2O_4 , $(\text{CuZn})\text{Al}_2\text{O}_4$, $(\text{CuZnMg})\text{Al}_2\text{O}_4$.

Vorzugsweise weist das katalytisch aktive Material 0,1 bis 30 Gew.-% CuO, 0,1 bis 40 Gew.-% des weiteren Metalloxids, insbesondere ZnO und 50 bis 80 Gew.-% Al₂O₃ auf.

- 5 Besonders bevorzugt ist ein katalytisch aktives Material, das aus etwa 8 Gew.-% CuO, 30 Gew.-% ZnO und 62 Gew.-% Al₂O₃ aufgebaut ist. Neben dem Spinell liegen dabei möglichst geringe Mengen an CuO und weiterem Metalloxid vor. Vorzugsweise liegen maximal 3,5 Gew.-% CuO und maximal 10 Gew.-% ZnO vor.

- 10 Die Herstellung der katalytisch aktiven Materialien ist allgemein bekannt oder kann durch allgemein bekannte Verfahren zur Herstellung dieser Materialien hergestellt werden.

- 15 Die Beschichtung des Drahtes der Gewebe bzw. Gewebepackungen kann wie folgt durchgeführt werden:

Vor der Beschichtung kann der Draht der Gewebe bzw. Gewebepackungen z.B. bei Temperaturen von 100 bis 1500°C, bevorzugt bei 200 bis 1400°C, besonders bevorzugt bei 300 bis 1300°C getempert werden.

20

Die Beschichtung kann vor oder nach, bevorzugt nach der Formgebung zu Gewebepackungen erfolgen.

- 25 Die Beschichtung mit katalytisch aktiven Materialien kann durch Aufdampfen, Sputtern, Tränken, Tauchen, Besprühen oder Beschichten mit Pulvern, bevorzugt mit einer wässrigen und/oder alkoholischen Lösungen oder Suspension, bevorzugt mit einer wässrigen Suspension erfolgen.

- 30 Der Feststoffgehalt der Suspension liegt in der Regel zwischen 2 und 95 %, bevorzugt zwischen 3 und 75 %, besonders bevorzugt zwischen 5 und 65 %.

Nach der Beschichtung werden die Katalysatorpackungen in der Regel bei Temperaturen von 100 bis 1500°C, bevorzugt 200 bis 1300°C, besonders bevorzugt bei 300 bis 1100°C getempert.

35

Das Gewichtsverhältnis von Beschichtung zum Draht kann in weiten Grenzen variiert werden und liegt in der Regel bei 0,01:1 bis 10:1, bevorzugt 0,1:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 0,3:1 bis 1:1.

- Das erfindungsgemäße Drahtgewebe kann an beliebiger Stelle des Reaktors zur Salpetersäureherstellung nach der Herstellung der Stickoxide platziert werden, bevorzugt in einem Bereich, in dem die Temperatur zwischen 500 und 980°C, bevorzugt 600 und 970°C, besonders bevorzugt 700 und 960°C, insbesondere auf dem
- 5 Temperaturniveau der vorangegangenen Ammoniakoxidation bei einem Druck von 1 bis 15 bar liegt, besonders bevorzugt zwischen dem, ggf. mit einem Edelmetall-Rückgewinnungsnetz versehenen, Edelmetallnetz-katalysator und dem Wärmetauscher.
- 10 Die Drahtgewebe werden in der Regel als Festbettpackung eingesetzt. Die Höhe des Katalysatorbetts beträgt in der Regel 1 bis 150 cm, bevorzugt 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 10 cm. Die Verweilzeit am Katalysatorbett ist im Normalbetrieb in der Regel kleiner als 1 sec., bevorzugt kleiner als 0,5 sec., besonders bevorzugt kleiner als 0,3 s.
- 15 Die erfindungsgemäßen Drahtgewebe können in Reaktoren zur katalytischen Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, die in Flussrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls ein Edelmetall-Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher enthalten zwischen Edelmetallkatalysator/gegebenenfalls Edelmetall-
- 20 Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher angeordnet werden.

Die Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak, umfasst in dieser Reihenfolge

- 25 a) einen Reaktor gemäß vorangestelltem Absatz,
b) eine Absorptionseinheit zur Absorption von Stickoxiden in einem wässrigen Medium und gegebenenfalls
c) eine Reduktionseinheit zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

30 Beispiele

Herstellungsbeispiel 1

- Ein Kanthal-Metallgewebe-Band (Länge 100 cm, Breite 3,7 cm), Werkstoffnummer
- 35 1.4767 (Fa. Montz GmbH, D-40705 Hilden) wurde 4 h bei 900°C an der Luft geglüht und anschließend mit einer Zahnradwalze (Modul 1,0mm) gewellt und mit einem 97cm langen, glatten Metallgewebeband aufgerollt, so dass eine Packung mit senkrechten Kanälen mit einem Durchmesser von 4,1 cm entstand. Die so erhaltene Packung wurde mit einer Suspension aus 100 g Disperal®/Al₂O₃ (Fa. Sasol), 100 g Wasser und
- 40 25 g katalytisch aktives Pulver der Zusammensetzung 20 Gew.-% ZnO, 16 Gew.-%

CuO, 64 Gew.-% Al_2O_3 getränkt, bei 120°C für 2 h getrocknet und 12 h an der Luft bei 950°C getempert. Die Gewichtszunahme der Packung durch die Tränkung betrug nach dem Glühen 11,6 %.

5 Herstellungsbeispiel 2

Analog Herstellbeispiel 1 wurde ein Kanthal-Metallgewebe-Band behandelt. Von diesem Metallgewebe-Band wurden 16,7 cm lange und 2 cm breite Stücke mit einer Zahnradwalze (Modul 1,0 mm) gewellt und auf einander gelegt, so dass ein 7 cm
10 langer, quaderförmiger Monolith mit senkrechten Kanälen und einer Höhe und Breite von 2 cm entstand und mit 3 V2A-Drähten zusammengebunden. Die so erhaltene Packung wurde mit einer Suspension aus 100 g Disperal® Al25 (Fa. Sasol), 100 g Wasser und 25 g katalytisch aktives Pulver der Zusammensetzung 20 Gew.-% ZnO, 16 Gew.-% CuO, 64 Gew.-% Al_2O_3 getränkt, bei 120°C für 2 h getrocknet und 12 h an
15 der Luft auf 900°C getempert. Die Gewichtszunahme der Packung durch die Tränkung betrug nach dem Glühen 13,4 %.

Beispiel 1

20 In einer Laborapparatur wurde Ammoniak in einem Ammoniak-Luftgemisch mit einer Konzentration von 12 Vol.-% Ammoniak und 88 Vol.-% Luft an einem Pt/Rh-Netz mit einer Belastung von 36 g/h Ammoniak pro cm^3 Netzfläche bei einer Temperatur von 900°C zu Stickstoffmonoxid umgesetzt. Unmittelbar hinter dem Platinnetz war eine 10 cm hohe Schicht des Katalysators aus Herstellungsbeispiel 1 angeordnet, die das
25 Reaktionsgas bei einer Temperatur von 800°C mit einer Verweilzeit von ca. 0,03 s durchströmte. Der Abbau an N_2O betrug 92 % (Vol.-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 250 mbar.

Beispiel 2

30 Analog Beispiel 1 wurde der Katalysators aus Herstellungsbeispiel 2 eingesetzt. Der Abbau an N_2O betrug 90 % (Vol.-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 192 mbar.

35 Vergleichsbeispiel 1 (analog Beispiel 1 aus DE-A-198 19 882)

Die Reaktionsdurchführung erfolgte analog Beispiel 1. Es wurde jedoch unmittelbar hinter dem Platinnetz eine 10 cm hohe Schicht eines Katalysators aus 18 Gew.-% CuO, 20 Gew.-% ZnO und 62 Gew.-% Al_2O_3 in Form von 3-mm-Strängen eingesetzt.

Der Abbau an N_2O betrug 85 % (Vol-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 1450 mbar.

Vergleichsbeispiel 2 (analog Beispiel 1 aus DE-A-198 19 882)

5

Aufbau und Reaktion erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1 jedoch wurden 6-mm-Stränge eingesetzt. Der Abbau an N_2O betrug 80 % (Vol.-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 1345 mbar.

Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung, indem man als Katalysatoren beschichtete Raumkörper mit katalytisch aktiven Materialien einsetzt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Januar 2005 (06.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/000738 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 21/26**,
21/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006162

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2004 (08.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 28 278.5 23. Juni 2003 (23.06.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WESSEL, Helge**
[DE/DE]; Uhlandstr. 9, 68167 Mannheim (DE).
KOTREL, Stefan [DE/DE]; Mörikestr. 32, 67071
Ludwigshafen (DE). **BENDER, Michael** [DE/DE]; Eck-
ermannstr.53, 67063 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESellschaft**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REMOVING N₂O DURING THE PRODUCTION OF NITRIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON N₂O BEI DER SALPETERSÄUREHERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the removal of N₂O during the production of nitric acid, wherein spatial bodies coated with catalytically active materials are used as catalysts.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Entfernung von N₂O bei der Salpetersäureherstellung, indem man als Katalysatoren beschichtete Raumkörper mit katalytisch aktiven Materialien einsetzt.

WO 2005/000738 A1

Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung durch beschichtete Raumkörper.

Bei der großtechnischen Herstellung von Salpetersäure z.B. nach dem Ostwald-Verfahren (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A 17,
10 Seiten 293 bis 339 (1991)) entsteht bei der Verbrennung von Ammoniak mit Sauerstoff an einem edelmetallhaltigen Katalysator neben Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (beziehungsweise Distickstofftetroxid) in der Regel auch N_2O (Distickstoffmonoxid) als Nebenprodukt. Im Gegensatz zu den anderen gebildeten Stickoxiden wird N_2O im
15 Laufe des Absorptionsverfahrens nicht vom Wasser absorbiert. Wird keine weitere Stufe zur Entfernung des "Treibhausgases" N_2O vorgesehen, so findet es sich im Abgas wieder.

Aus der US-A-5,478,549 ist ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure nach Ostwald bekannt, bei dem der Gehalt an N_2O dadurch vermindert wird, dass nach der
20 Oxidation der Gasstrom bei einer Temperatur von mindestens 600°C über ein Katalysatorbett aus Zirkoniumoxid in Form zylindrischer Pellets, angeordnet unterhalb des Edelmetall-Rückgewinnungsnetzes, geführt wird.

Aus der DE-A-198 05 202 und der DE-A-198 19 882 sind Katalysatoren, in geometrischen Formen wie z.B. Pellets, Zylinder oder Stränge, zur katalytischen Zersetzung
25 von N_2O bei der großtechnischen Herstellung von Salpetersäure bekannt.

Die bislang bekannten Katalysatoren haben den Nachteil, dass sie in Form kompakter Schüttungen einzelner Katalysatorformkörper vorliegen, deren Gasdurchlässigkeit nicht
30 gezielt eingestellt werden kann (Druckabfall und hohe mechanische und statische Belastung).

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.
35

Demgemäß wurden neues und verbessertes Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysatoren mit katalytisch aktiven Materialien beschichtete Raumkörper einsetzt.

Als Raumkörper eignen sich Formkörper, Netze, Gewebe, Gestricke, Drahtpackungen, Wabenkörper, keramische Monolithe, bevorzugt Wabenkörper, Gewebe, Gestricke, Netze, Drahtpackungen, besonders bevorzugt Gewebe, Gestricke, Netze.

- 5 Als Material für die Drahtgewebe eignen sich alle hochtemperaturstabilen Werkstoffe wie Edelstahl, Hasteloy C, V2A oder Kanthal (Fe-Cr-Al-Legierung, z.B. Werkstoffnummer 1.4767), bevorzugt Kanthal.

- 10 Die Drahtgewebe können in beliebiger Form, beispielsweise als Gewebe, als Gewebeschichten oder als Gewebepackungen eingesetzt werden. Gewebepackungen lassen sich wie folgt herstellen:

- 15 Gewebe- bzw. Gestrickepackung lassen sich zum Beispiel auf einfache Weise, durch Aufwickeln oder Aufeinanderlegen von zwei oder mehreren unterschiedlich strukturierten Bahnen der Gewebe- und Gestrickebahnen als Raumkörper herstellbar, die weitgehend dem Reaktorquerschnitt anpassbar sind. Unter weitgehend wird vorliegend verstanden, dass keine exakte Anpassung an den Kolonnenquerschnitt erforderlich ist, sondern dass fertigungstechnische Toleranzen erlaubt sind.

- 20 Die Packung ist vorwiegend als Rolle ausgebildet, die durch Aufwickeln von zwei oder mehreren unterschiedlich strukturierten Bahnen der Gewebe- und Gestrickebahnen erhalten wurde. Möglich sind jedoch auch andere geometrische Formen, insbesondere eine durch Aufeinanderlegen von Bahnen erhaltene Quaderform.

- 25 Der Draht der Gewebe bzw. Gewebepackungen hat in der Regel einen Durchmesser von 5 bis 5.000 μm , bevorzugt 50 bis 500 μm , besonders bevorzugt 60 bis 400 μm , insbesondere 70 bis 250 μm und in der Regel eine Maschenweite von 5 bis 5.000 μm , bevorzugt 50 bis 750 μm , besonders bevorzugt 60 bis 600 μm , insbesondere 70 bis 450 μm .

30

Als katalytisch aktive Materialien eignen sich Oxide wie z.B. MgO, CoO, MoO₃, NiO, ZnO, Cr₂O₃, WO₃, SrO, CuO/Cu₂O, MnO₂ oder V₂O₅, Mischoxide wie CuO-ZnO-Al₂O₃, CoO-MgO, CoO-La₂O₃, La₂CuO₄-Nd₂CuO₄, Co-ZnO, oder NiO-MoO₃, Perovskite wie LaMnO₃, CoTiO₃, LaTiO₃, CoNiO₃ und Spinelle wie CuAl₂O₄, ZnAl₂O₄, MgAl₂O₄, (Cu, Zn) Al₂O₄, (Cu, Zn, Mg) Al₂O₄, (Cu, Zn, Ba) Al₂O₄, (Cu, Zn, Ca) Al₂O₄, La₂NiO₄, bevorzugt Spinelle wie CuAl₂O₄, ZnAl₂O₄, MgAl₂O₄, (CuZn) Al₂O₄, (CuZnMg) Al₂O₄, (CuZnBa) Al₂O₄, (CuZnCa) Al₂O₄, besonders bevorzugt Spinelle wie CuAl₂O₄, (CuZn) Al₂O₄, (CuZnMg) Al₂O₄.

35

Vorzugsweise weist das katalytisch aktive Material 0,1 bis 30 Gew.-% CuO, 0,1 bis 40 Gew.-% des weiteren Metalloxids, insbesondere ZnO und 50 bis 80 Gew.-% Al₂O₃ auf.

- 5 Besonders bevorzugt ist ein katalytisch aktives Material, das aus etwa 8 Gew.-% CuO, 30 Gew.-% ZnO und 62 Gew.-% Al₂O₃ aufgebaut ist. Neben dem Spinell liegen dabei möglichst geringe Mengen an CuO und weiterem Metalloxid vor. Vorzugsweise liegen maximal 3,5 Gew.-% CuO und maximal 10 Gew.-% ZnO vor.
- 10 Die Herstellung der katalytisch aktiven Materialien ist allgemein bekannt oder kann durch allgemein bekannte Verfahren zur Herstellung dieser Materialien bewerkstelligt werden.

- 15 Die Beschichtung des Drahtes der Gewebe bzw. Gewebepackungen kann wie folgt durchgeführt werden:

Vor der Beschichtung kann der Draht der Gewebe bzw. Gewebepackungen z.B. bei Temperaturen von 100 bis 1500°C, bevorzugt bei 200 bis 1400°C, besonders bevorzugt bei 300 bis 1300°C getempert werden.

- 20 Die Beschichtung kann vor oder nach, bevorzugt nach der Formgebung zu Gewebepackungen erfolgen.

- 25 Die Beschichtung mit katalytisch aktiven Materialien kann durch Aufdampfen, Sputtern, Tränken, Tauchen, Besprühen oder Beschichten mit Pulvern, bevorzugt mit einer wässrigen und/oder alkoholischen Lösung oder Suspension, bevorzugt mit einer wässrigen Suspension erfolgen.

- 30 Der Feststoffgehalt der Suspension liegt in der Regel zwischen 2 und 95 %, bevorzugt zwischen 3 und 75 %, besonders bevorzugt zwischen 5 und 65 %.

- Nach der Beschichtung werden die Katalysatorpackungen in der Regel bei Temperaturen von 100 bis 1500°C, bevorzugt 200 bis 1300°C, besonders bevorzugt bei 300 bis 1100°C getempert.

- 35 Das Gewichtsverhältnis von Beschichtung zum Draht kann in weiten Grenzen variiert werden und liegt in der Regel bei 0,01:1 bis 10:1, bevorzugt 0,1:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 0,3:1 bis 1:1.

- Das erfindungsgemäße Drahtgewebe kann an beliebiger Stelle des Reaktors zur Salpetersäureherstellung nach der Herstellung der Stickoxide platziert werden, bevorzugt in einem Bereich, in dem die Temperatur zwischen 500 und 980°C, bevorzugt 600 und 970°C, besonders bevorzugt 700 und 960°C, insbesondere auf dem
- 5 Temperaturniveau der vorangegangenen Ammoniakoxidation bei einem Druck von 1 bis 15 bar liegt, besonders bevorzugt zwischen dem, ggf. mit einem Edelmetall-Rückgewinnungsnetz versehenen, Edelmetallnetz-katalysator und dem Wärmetauscher.
- 10 Die Drahtgewebe werden in der Regel als Festbettpackung eingesetzt. Die Höhe des Katalysatorbetts beträgt in der Regel 1 bis 150 cm, bevorzugt 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 10 cm. Die Verweilzeit am Katalysatorbett ist im Normalbetrieb in der Regel kleiner als 1 sec., bevorzugt kleiner als 0,5 sec., besonders bevorzugt kleiner als 0,3 s.
- 15 Die erfindungsgemäßen Drahtgewebe können in Reaktoren zur katalytischen Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, die in Flussrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls ein Edelmetall-Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher enthalten zwischen Edelmetallkatalysator/gegebenenfalls Edelmetall-
- 20 Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher angeordnet werden.
- Die Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak, umfasst in dieser Reihenfolge
- 25 a) einen Reaktor gemäß vorangestelltem Absatz,
b) eine Absorptionseinheit zur Absorption von Stickoxiden in einem wässrigen Medium und gegebenenfalls
c) eine Reduktionseinheit zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

30 Beispiele

Herstellungsbeispiel 1

- Ein Kanthal-Metallgewebe-Band (Länge 100 cm, Breite 3,7 cm), Werkstoffnummer
- 35 1.4767 (Fa. Montz GmbH, D-40705 Hilden) wurde 4 h bei 900°C an der Luft geglüht und anschließend mit einer Zahnradwalze (Modul 1,0mm) gewellt und mit einem 97cm langen, glatten Metallgewebeband aufgerollt, so dass eine Packung mit senkrechten Kanälen mit einem Durchmesser von 4,1 cm entstand. Die so erhaltene Packung wurde mit einer Suspension aus 100 g Disperal® Al25 (Fa. Sasol), 100 g Wasser und
- 40 25 g katalytisch aktives Pulver der Zusammensetzung 20 Gew.-% ZnO, 16 Gew.-%

CuO, 64 Gew.-% Al₂O₃ getränkt, bei 120°C für 2 h getrocknet und 12 h an der Luft bei 950°C getempert. Die Gewichtszunahme der Packung durch die Tränkung betrug nach dem Glühen 11,6 %.

5 Herstellungsbeispiel 2

Analog Herstellungsbeispiel 1 wurde ein Kanthal-Metallgewebe-Band behandelt. Von diesem Metallgewebe-Band wurden 16,7 cm lange und 2 cm breite Stücke mit einer Zahnradwalze (Modul 1,0 mm) gewellt und aufeinander gelegt, so dass ein 7 cm
10 langer, quaderförmiger Monolith mit senkrechten Kanälen und einer Höhe und Breite von 2 cm entstand und mit 3 V2A-Drähten zusammengebunden. Die so erhaltene Packung wurde mit einer Suspension aus 100 g Disperal® Al25 (Fa. Sasol), 100 g Wasser und 25 g katalytisch aktives Pulver der Zusammensetzung 20 Gew.-% ZnO, 16 Gew.-% CuO, 64 Gew.-% Al₂O₃ getränkt, bei 120°C für 2 h getrocknet und 12 h an
15 der Luft auf 900°C getempert. Die Gewichtszunahme der Packung durch die Tränkung betrug nach dem Glühen 13,4 %.

Beispiel 1

20 In einer Laborapparatur wurde Ammoniak in einem Ammoniak-Luftgemisch mit einer Konzentration von 12 Vol.-% Ammoniak und 88 Vol.-% Luft an einem Pt/Rh-Netz mit einer Belastung von 36 g/h Ammoniak pro cm³ Netzfläche bei einer Temperatur von 900°C zu Stickstoffmonoxid umgesetzt. Unmittelbar hinter dem Platinnetz war eine 10 cm hohe Schicht des Katalysators aus Herstellungsbeispiel 1 angeordnet, die das
25 Reaktionsgas bei einer Temperatur von 800°C mit einer Verweilzeit von ca. 0,03 s durchströmte. Der Abbau an N₂O betrug 92 % (Vol.-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 250 mbar.

Beispiel 2

30 Analog Beispiel 1 wurde der Katalysator aus Herstellungsbeispiel 2 eingesetzt. Der Abbau an N₂O betrug 90 % (Vol.-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 192 mbar.

35 Vergleichsbeispiel 1 (analog Beispiel 1 aus DE-A-198 19 882)

Die Reaktionsdurchführung erfolgte analog Beispiel 1. Es wurde jedoch unmittelbar hinter dem Platinnetz eine 10 cm hohe Schicht eines Katalysators aus 18 Gew.-% CuO, 20 Gew.-% ZnO und 62 Gew.-% Al₂O₃ in Form von 3-mm-Strängen eingesetzt.

6

Der Abbau an N_2O betrug 85 % (Vol-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 1450 mbar.

Vergleichsbeispiel 2 (analog Beispiel 1 aus DE-A-198 19 882)

5

Aufbau und Reaktion erfolgte analog Vergleichsbeispiel 1 jedoch wurden 6-mm-Stränge eingesetzt. Der Abbau an N_2O betrug 80 % (Vol-%). Der Druckabfall über der Katalysatorschüttung betrug 1345 mbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysatoren mit katalytisch aktiven Materialien beschichtete Raumkörper einsetzt.
5
2. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Drahtgewebe und/oder -gestricke, die mit katalytisch aktiven Materialien beschichtet sind, einsetzt.
10
3. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke ein Katalysatorbett mit einer Höhe von 1 bis 150 cm ausbildet.
15
4. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur an dem mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke zwischen 500 und 980°C liegt.
20
5. Verfahren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit an dem mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke kleiner als 1 sec. beträgt.
25
6. Katalysatoren zur Entfernung von N_2O bei der Salpetersäureherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus einem mit katalytisch aktiven Materialien beschichteten Drahtgewebe und/oder -gestricke aufgebaut sind.
30
7. Reaktor zur katalytischen Oxidation von Ammoniak zu Stickoxiden, der in Flussrichtung in dieser Reihenfolge einen Edelmetallkatalysator, gegebenenfalls ein Edelmetall-Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher enthält, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Edelmetallkatalysator/gegebenenfalls Edelmetall-Rückgewinnungsnetz und Wärmetauscher ein mit katalytisch aktiven Materialien beschichtetes Drahtgewebe und/oder -gestricke angeordnet ist.
35

8

8. Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak, umfassend in dieser Reihenfolge
- 5 a) einen Reaktor gemäß Anspruch 7,
 b) eine Absorptionseinheit zur Absorption von Stickoxiden in einem wässrigen Medium und gegebenenfalls
 c) eine Reduktionseinheit zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B21/26 C01B21/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 478 549 A (KOCH THEODORE A) 26 December 1995 (1995-12-26) cited in the application column 1, lines 45-65 column 2, lines 20-35	1-8
X	WO 02/092196 A (BRANDIN JAN ; CATATOR AB (SE)) 21 November 2002 (2002-11-21) page 11, line 12 - page 13, line 32; figure 2	1-8
X	WO 01/87771 A (LUND JONATHAN ; GORYWODA MAREK (DE); HERAEUS GMBH W C (DE); LUPTON DAV) 22 November 2001 (2001-11-22) the whole document	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2004

Date of mailing of the international search report

27/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006162

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/07638 A (STEINMUELLER GMBH L & C ; KLEIN MARTON (DE); KUBISA RYSZARD (DE)) 18 February 1999 (1999-02-18)	1
A	pages 2-4; figure 1 -----	2-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006162

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5478549	A	26-12-1995	NONE	
WO 02092196	A	21-11-2002	WO 02092196 A1	21-11-2002
WO 0187771	A	22-11-2001	AU 767406 B2	06-11-2003
			AU 6593801 A	26-11-2001
			BR 0106434 A	16-04-2002
			CA 2374950 A1	22-11-2001
			CN 1380874 T	20-11-2002
			CZ 20020103 A3	12-06-2002
			WO 0187771 A1	22-11-2001
			EP 1284927 A1	26-02-2003
			JP 2003533351 T	11-11-2003
			NO 20020122 A	28-02-2002
			PL 351821 A1	16-06-2003
			RU 2205151 C1	27-05-2003
			US 2003124046 A1	03-07-2003
			ZA 200200296 A	29-04-2003
WO 9907638	A	18-02-1999	DE 19805202 A1	18-02-1999
			AT 265391 T	15-05-2004
			AU 9341798 A	01-03-1999
			CA 2300445 A1	18-02-1999
			DE 19881244 D2	18-01-2001
			DE 59811293 D1	03-06-2004
			DK 1001910 T3	01-06-2004
			WO 9907638 A1	18-02-1999
			EP 1001910 A1	24-05-2000
			NO 20000691 A	09-03-2000
			US 6534029 B1	18-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006162

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B21/26 C01B21/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH-ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 478 549 A (KOCH THEODORE A) 26. Dezember 1995 (1995-12-26) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeilen 45-65 Spalte 2, Zeilen 20-35	1-8
X	WO 02/092196 A (BRANDIN JAN ; CATATOR AB (SE)) 21. November 2002 (2002-11-21) Seite 11, Zeile 12 - Seite 13, Zeile 32; Abbildung 2	1-8
X	WO 01/87771 A (LUND JONATHAN ; GORYWODA MAREK (DE); HERAEUS GMBH W C (DE); LUPTON DAV) 22. November 2001 (2001-11-22) das ganze Dokument	1-8
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006162

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/07638 A (STEINMUELLER GMBH L & C ; KLEIN MARTON (DE); KUBISA RYSZARD (DE)) 18. Februar 1999 (1999-02-18)	1
A	Seiten 2-4; Abbildung 1 -----	2-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006162

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5478549	A	26-12-1995	KEINE	
WO 02092196	A	21-11-2002	WO 02092196 A1	21-11-2002
WO 0187771	A	22-11-2001	AU 767406 B2	06-11-2003
			AU 6593801 A	26-11-2001
			BR 0106434 A	16-04-2002
			CA 2374950 A1	22-11-2001
			CN 1380874 T	20-11-2002
			CZ 20020103 A3	12-06-2002
			WO 0187771 A1	22-11-2001
			EP 1284927 A1	26-02-2003
			JP 2003533351 T	11-11-2003
			NO 20020122 A	28-02-2002
			PL 351821 A1	16-06-2003
			RU 2205151 C1	27-05-2003
			US 2003124046 A1	03-07-2003
			ZA 200200296 A	29-04-2003
WO 9907638	A	18-02-1999	DE 19805202 A1	18-02-1999
			AT 265391 T	15-05-2004
			AU 9341798 A	01-03-1999
			CA 2300445 A1	18-02-1999
			DE 19881244 D2	18-01-2001
			DE 59811293 D1	03-06-2004
			DK 1001910 T3	01-06-2004
			WO 9907638 A1	18-02-1999
			EP 1001910 A1	24-05-2000
			NO 20000691 A	09-03-2000
			US 6534029 B1	18-03-2003